UEBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHRISTIAN LINDGAARD

AUS CHRISTIANIA (NORWEGEN).

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1893.

UEBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

CHRISTIAN LINDGAARD

AUS CHRISTIANIA (NORWEGEN).

WIESBADEN

DRUCK VON GEBRÜDER PETMECKY

1893.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

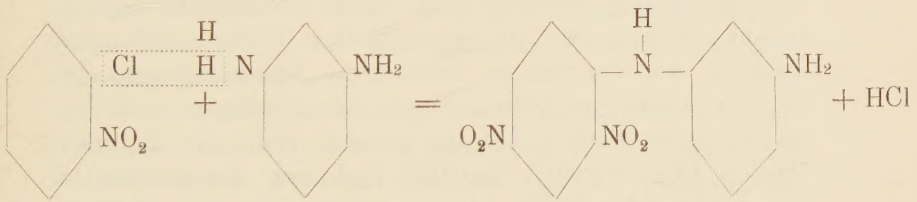
https://archive.org/details/IA41543921_0115

Vorliegende Arbeit wurde in dem Chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Piccard für das rege Interesse, Herrn Professor Nietzki für den bewährten Rath, welcher mir während der Studienzeit in reichlichem Maasse stets zu Theil wurde, sowie Herrn Professor Kahlbaum, der während der Ferien in liebenswürdigster Weise mir sein Laboratium zur Verfügung stellte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor längerer Zeit hat Leymann[1]) die grosse Reactionsfähigkeit des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols ($Cl : NO_2 : NO_2 : = 1 : 2 : 4$) gezeigt, indem es ihm gelang, durch Einwirkung von letzterem auf m-Phenylendiamin in molekularen Mengen ein Dinitroamidodiphenylamin zu erhalten. Die Entstehung desselben kann nur auf die Weise stattgefunden haben, dass das Chloratom des Dinitrochlorbenzols in die Amidogruppe des Diamins eingegriffen hat, wie es die folgende Gleichung veranschaulichen möge:

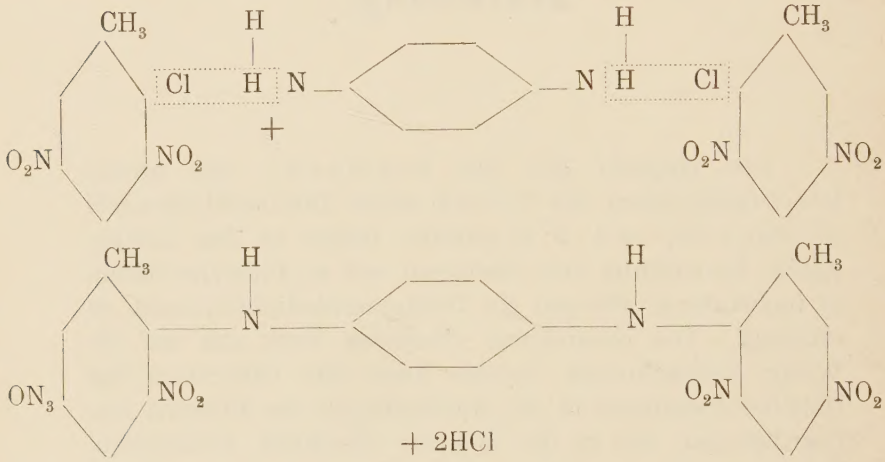


Später haben Nietzki und Ernst[2]) auf die angegebene Weise mittelst Dinitrochlorbenzol, und kurze Zeit darauf Nietzki und Rehe[3]), welche Letzteren von Dinitrochlortoluol ausgingen, eine grössere Anzahl von, den Diphenylaminderivaten angehörigen Verbindungen

---

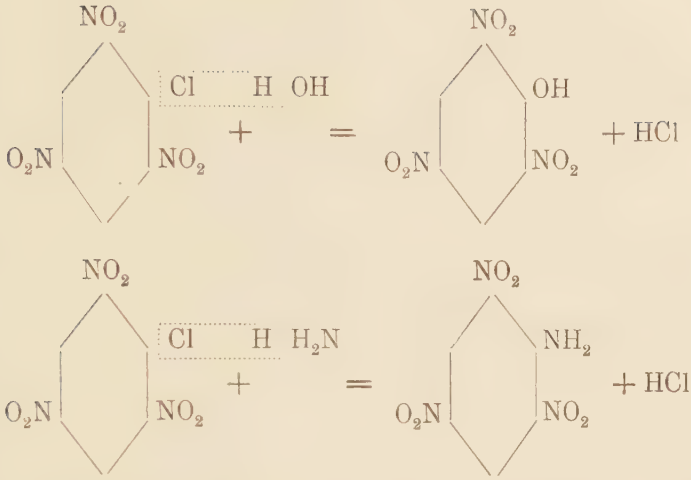
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15,** 1237.
[2]) „ „ „ „ „ **23,** 1852.
[3]) „ „ „ „ „ **25,** 3005.

erhalten. Als Rehe 1 Molekel Paraphenylendiamin mit 1 Molekel Dinitrochlortoluol combinirte, erhielt er zwei Körper, von welchen der eine das zu erwartende Dinitrotoluylamidophenylamin darstellte, während der andere sich als ein Tetranitroditoluylparaphenylendiamin erwies. Bei der Bildung des letzteren sind 2 Molekeln Dinitrochlortoluol in Reaction getreten, diesem Schema gemäss:



Es ist nun meine Absicht, in der vorliegenden Arbeit, indem ich von dem unsymmetrischen Dinitrochlorbenzol ausgehe, zu den schon bekannten Abkömmlingen des Diphenylamins noch einige neue hinzuzufügen, und insbesondere wird es mir daran gelegen sein, die Bildungsweisen, Eigenschaften und das Verhalten der erwähnten secundären Producte, deren Bildung in der letzten Gleichung versinnlicht ist, näher in's Auge zu fassen.

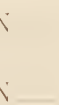
Ebenso werde ich im Verlaufe der Abhandlung die noch grössere Reactionsfähigkeit des aus Pikrinsäure mittelst Phosphorpentachlorid gewonnenen Pikrylchlorids zeigen, in welchem das Chloratom so labil geworden ist, dass es schon beim Kochen mit Wasser in das Trinitrophenol und durch Behandlung mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das Trinitranilin umgewandelt wird, wie es die folgenden Gleichungen besagen:



Meine Hauptbemühungen aber gingen darauf hinaus, die Reductionsproducte der erhaltenen Körper darzustellen, um von diesen zu einer Klasse von Farbstoffen, den sogenannten Azinen, deren Zusammengehörigkeit mit den Diphenylaminderivaten schon öfters bewiesen worden ist, zu gelangen.

Zuerst sei es mir gestattet, den Standpunkt unserer heutigen Kenntnisse über diese höchst wichtigen Farbstoffe durch eine kurze geschichtliche Entwickelung derselben zu präcisiren.

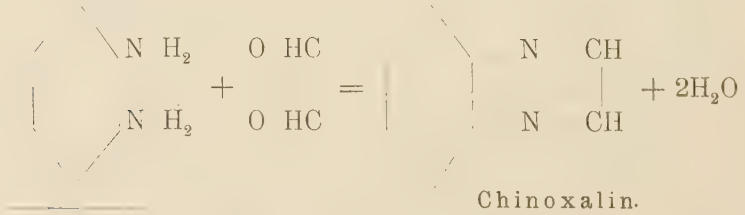
Claus und Rasenack[1]) erhielten durch trockene Destillation von azobenzoësaurem Kalk einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2$, welchem sie den Namen Azophenylen gaben und diese Constitutionsformel zutheilten:



[1]) Ann. **168,** I.

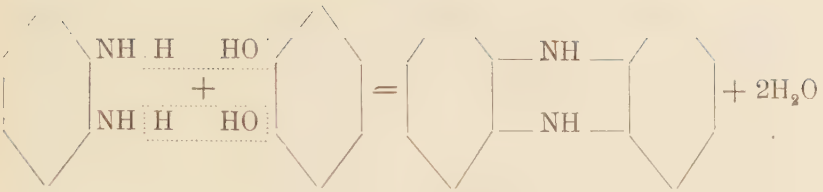
Später, als es Hinsberg gelang, durch Einwirkung von Glyoxal, Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w. auf Orthodiamine eine Klasse von Verbindungen darzustellen, welche er mit dem Namen Chinoxaline belegte, hatte man ein Mittel in der Hand, um über die Constitution des Claus'schen Productes Aufschluss geben zu können. Dies geschah durch V. Merz und C. Riis[1]), welche durch Erhitzen von O-Toluylendiamin mit Brenzkatechin zu einem Methylphenazin gelangten und kurz nachher aus O-Phenylendiamin und Brenzkatechin einen Körper erhielten, welcher sich mit dem von Claus dargestellten Azophenylen als identisch erwies. Wie oben angedeutet wurde, fasste man alle durch Einwirkung von O-Diketonen, O-Dioxybenzolen u. s. w. auf aromatische Amine entstehenden Verbindungen unter gemeinschaftlichem Gesichtspunkte zusammen, indem man sie als Chinoxaline bezeichnete.

Später hat sich doch eine Aenderung in der Nomenclatur als zweckmässig erwiesen, und Hinsberg[2]) hat vorgeschlagen, diejenigen Verbindungen, welche die Stickstoffatome in Endstellung haben, als Chinoxaline zu bezeichnen, während man unter Azine nur diejenigen Körper versteht, welche die bindenden Stickstoffatome zwischen rein aromatischen Resten enthalten. Demgemäss ist das durch Behandeln von O-Phenylendiamin mit Glyoxal erhaltene Product als das einfachste Chinoxalin, dasjenige aus Brenzkatechin und erwähntem Diamin entstehende Azophenylen als die Stammsubstanz der Azine zu betrachten.



Chinoxalin.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2206.
[2]) Ann **237**, 328.



Hydrophenazin.

Azin.

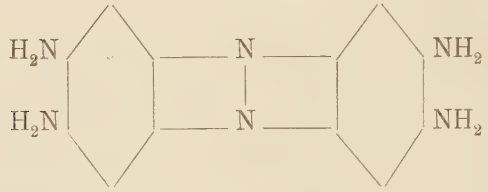
Die Azine enthalten die chromophore Gruppe $\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$, sind jedoch keine eigentlichen Farbstoffe, verhalten sich vielmehr dem Anthrachinon ähnlich, indem sie, wie dieses, salzbildender Gruppen bedürfen, um die in ihnen schlummernde Farbstoffnatur hervorzurufen.

Sie sind nur schwach gefärbte Verbindungen, welche erst nach Eintritt von Amidogruppen die Fähigkeit erlangen, thierische und pflanzliche Faser zu färben, ebenso wie das an und für sich ungefärbte Anthrachinon erst durch Einführung von Hydroxylgruppen in die werthvollen Alizarinfarbstoffe übergeht. Diese amidirten Azine haben von Witt den Namen Eurhodine erhalten.

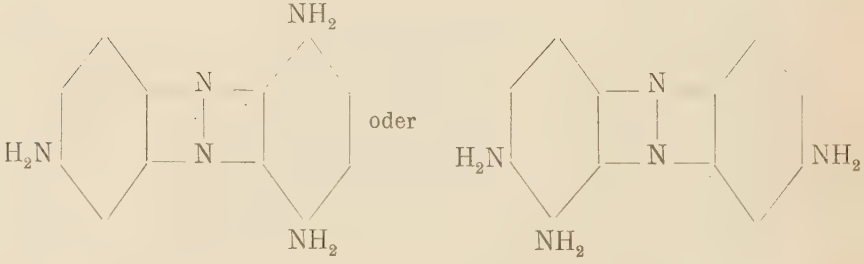
Das erste Eurhodin wurde im Jahr 1872 von Peter Griess[1]) entdeckt, indem er bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf eine salzsaure Lösung von O-Phenylendiamin ein in rubinrothen Nadeln krystallisirendes Hydrochlorat einer neuen Base erhielt, deren empirische Zusammensetzung von ihm ganz richtig zu $C_{12}H_{10}N_4$ er-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 202.

mittelt und von Salkowsky[1]) kurz nachher bestätigt wurde. Vor einigen Jahren stellten Nietzki und Müller[2]) aus dem essigsauren Salze des symmetrischen Tetraamidobenzols durch Oxydation mittelst Luftsauerstoff ein Tetraamidophenazin von dieser Constitution dar:



Durch eine erneute Untersuchung des Körpers zeigten O. Fischer und E. Hepp, dass derselbe in der That der von Griess angegebenen Formel entspricht und als ein Diamidophenazin aufzufassen ist. Kurz nachher publicirte Müller[3]) einige Versuche, mittelst deren es ihm gelungen war, aus dem unsymmetrischen Triamidobenzol ein Triamidophenazin zu erhalten, welchem eine von den beiden unten stehenden Formeln zukommen dürfte:



Endlich haben Nietzki und Ernst[4]) ein Analogon des von Witt entdeckten Toluylenroths dargestellt, indem sie durch Oxydation von Triamidodiphenylamin ein

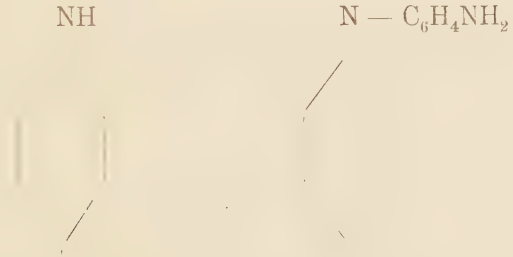
---

[1]) Ann. **173,** 60.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22,** 447.
[3]) „ „ „ „ „ **22,** 856.
[4]) „ „ „ „ „ **23,** 1854.

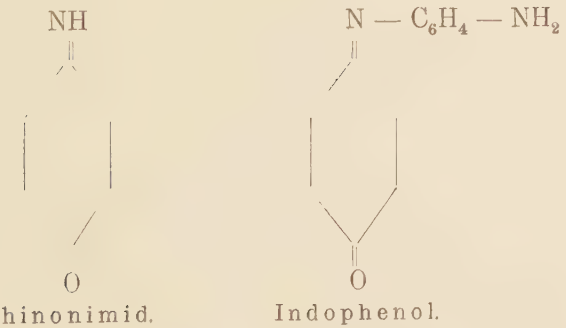
Diamidophenazin erhielten, dessen Bildung ich bei den unten kurz zu erwähnenden Indaminen skizziren werde.

Dasselbe bietet für die Zusammengehörigkeit der Azine mit den Diphenylaminderivaten einen trefflichen Beweis.

Als Repräsentant der Indamine, welche als charakteristische Zwischenproducte bei der Azindarstellung entstehen, kann das Phenylenblau angesehen werden. Man kann sie nach Vorschlag von Herrn Professor Nietzki als Derivate des hypothetischen Parachinondiimids auffassen, ebenso wie derselbe Forscher das Indophenol als ein Abkömmling des unbekannten Chinonimids betrachtet:



Chinondiimid. Phenylenblau.

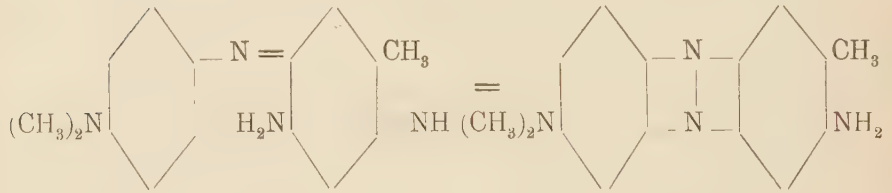


Chinonimid. Indophenol.

Alle diese Körper sind sehr unbeständig und haben sich desshalb als Farbstoffe nicht einbürgern können. Mit Säuren bilden sie blau oder grün gefärbte Salze, werden

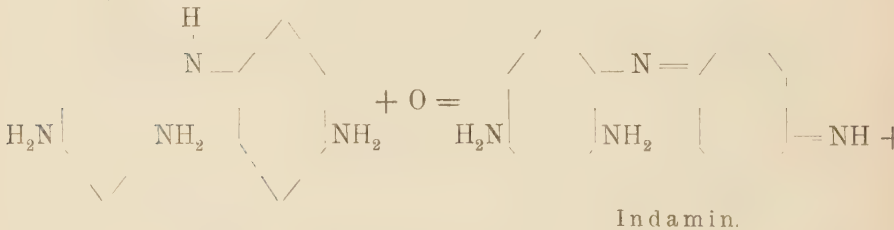
aber durch überschüssige Säure leicht in Chinon und Diamin gespalten.

Die Indamine gehen durch weitere Oxydation leicht in die zugehörigen Azine über. So erhält man schon durch Kochen einer wässerigen Lösung von Toluylenblau das Toluylenroth, wie die folgende Formel zeigt:

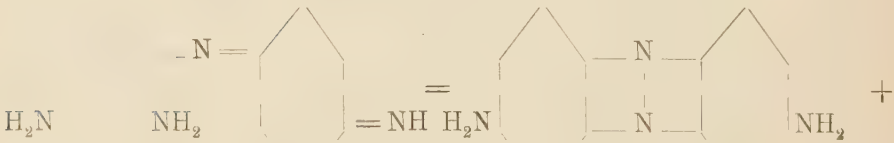


Toluylenblau. Toluylenroth.

Von dem Vorgang bei der Bildung des Diamidophenazins aus Triamidodiphenylamin mögen folgende Gleichungen ein Bild geben:

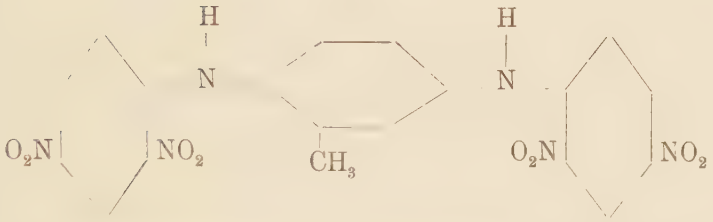


Indamin.



Diamidophenazin.

Tetranitrodiphenylparatoluylendiamin.

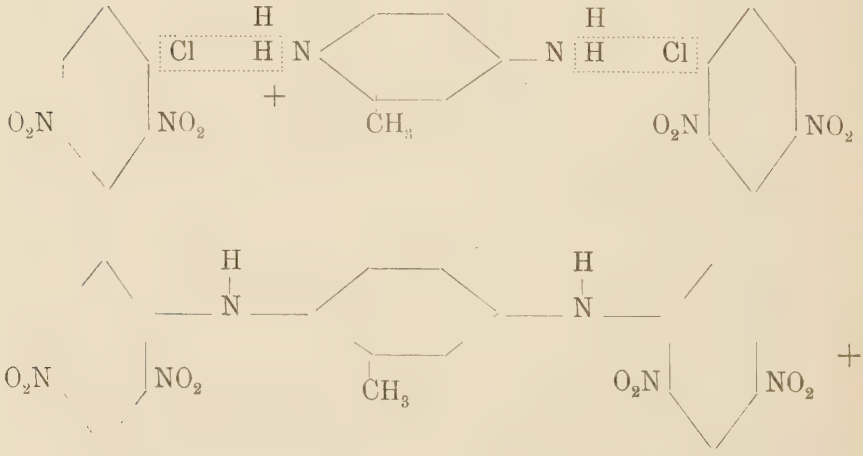


Die Darstellungsweise war die folgende: Die berechneten Mengen Dinitrochlorbenzol und Paratoluylendiamin wurden in concentrirter alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade im Sieden gehalten. Um die dabei entstehende Salzsäure, deren Anwesenheit auf den glatten Verlauf der Reaction hemmend einwirkt, unschädlich zu machen, wurde zur Bindung derselben eine entsprechende Menge essigsauren Natrons hinzugefügt. Es ist zu bemerken, dass die Umsetzung selbst nach mehrtägigem Erhitzen nie, wie es bei dem Dinitrochlortoluol der Fall ist, vollständig im Sinne der unten angeführten Gleichung verläuft, vielmehr bildet sich nebenbei immer eine beträchtliche Menge eines primären Productes, welches in vorliegendem Falle ein Dinitrophenylamidotoluylamin darstellt.

Nach Erkalten der Reactionsflüssigkeit schied sich der neue Körper in Form eines amorphen dunkelrothen Pulvers aus, welches abgesaugt und mehrere Male mit heissem Alkohol ausgewaschen wurde, und in dem man mit einer Lupe deutlich zwei verschiedene Substanzen wahrnehmen konnte. Zur Reinigung des Productes suspendirte ich dasselbe in verdünnte Salzsäure und liess portionenweise eine wässerige Lösung von Natriumnitrit zufliessen.

Die gebildete Diazoverbindung des primären Körpers wurde abfiltrirt, und der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Es gelang mir auf diese Weise jedoch nicht, das primäre Product vollständig zu entfernen.

Ein Versuch, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Anilin und Alkohol das Ziel zu erreichen, war auch nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet. Erst als ich Nitrobenzol als Lösungsmittel anwandte, gelang es mir, eine Verbindung von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten, welche schon nach 3 bis 4maligem Umkrystallisiren vollständig analysenrein war. Sie zeigte einen Schmelzpunkt von 257° und war in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform fast unlöslich, wurde aber von Phenol und Anilin leicht, von Nitrobenzol etwas schwerer aufgenommen. Die Bildung des Tetranitrodiphenylparatoluylendiamins möge durch folgende Formel veranschaulicht werden:



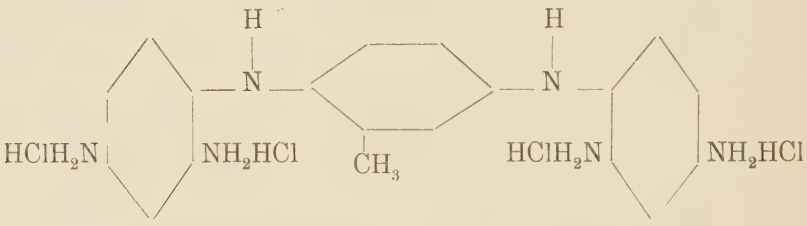
Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,3324 gr. Subst. gaben 0,6089 gr. Kohlensäure und 0,0979 gr. Wasser.

II. 0.1837 gr. Subst. gaben 29,4 ccm Stickstoff bei 12° C. und 741,2 mm Druck.

Berechnet für: $C_{19}H_{11}N_6O_8$	Gefunden: I.	II.
C. = 50,22 %	49,95	— %
H. = 3,08 %	3,27	— %
N. = 18,50 %	—	18,78 %

Salzsaures Salz des Tetraamidodiphenylparatoluylendiamins.



Das Tetranitrodiphenylparatoluylendiamin lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure ziemlich leicht reduciren. Die Reduction geschieht am zweckmässigsten wie folgt:

In eine mit etwas Weingeist verdünnte Lösung von 270 gr. Zinnchlorür in 300 gr. Salzsäure gab ich allmälig den Nitrokörper in kleinen Mengen hinzu. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, wobei die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit nach und nach heller und schliesslich ziemlich entfärbt wurde. Es ist vortheilhaft, zu der Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn hinzuzufügen. Nach beendeter Reduction vertreibt man durch Eindampfen den eventuell noch anwesenden Alkohol, filtrirt von überschüssigem Zinn ab und leitet in die Flüssigkeit Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Dabei fällt nach einigem Stehen das Zinnchlorürdoppelsalz als eine weisse Krystallmasse aus, welche abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Zinnchlorür mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen wurde.

Um das Doppelsalz zu entzinnen, leitete ich in die erwärmte, nicht zu verdünnte wässerige Lösung desselben Schwefelwasserstoff ein, filtrirte von dem überschüssigen Zinnsulfür ab, und sättigte schliesslich das klare, kaum gefärbte Filtrat mit Salzsäuregas.

Das Hydrochlorat der Base schied sich dabei in weissen, an der Luft sich leicht bläuenden Flocken aus, welche nach mehrmaligem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure der Analyse unterworfen wurden. Jedoch gab diese keine befriedigenden Resultate, welches ja auch zu erwarten ist, wenn man die ungeheuer grosse Neigung der Substanz, sich zu oxydiren, in Betracht zieht.

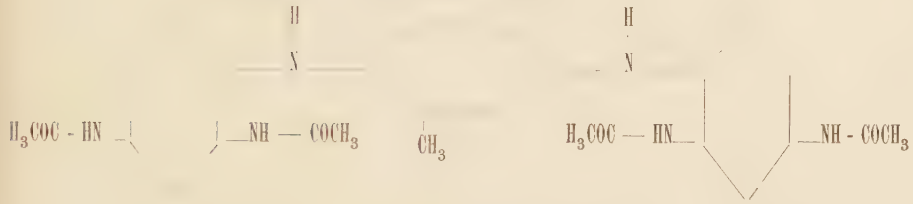
Sulfat des Tetraamidodiphenylparatoluylendiamins.

Zur Darstellung desselben wurde einer heissen concentrirten wässerigen, mit dem doppelten Volum Alkohol verdünnten Lösung etwas concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, und die dabei erhaltene schwach blaugefärbte Flüssigkeit der Ruhe überlassen. Das schwefelsaure Salz schied sich in centimeterlangen, fast farblosen Nadeln aus, welche wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Dasselbe oxydirte sich ausserordentlich leicht, so dass ich auch in diesem Falle auf eine stimmende Analyse verzichten musste.

Meine Versuche, durch Oxydation des Tetraamidodiphenylparatoluylendiamins in saurer Lösung zu einem Azin zu gelangen, schlugen fehl. Als ich aber in neutraler Lösung unter Anwendung von Braunstein als oxydirendes Reagens operirte, gelang es mir, eine Azinbildung zu konstatiren. Die Flüssigkeit nahm sofort, was zweifellos auf die Entstehung eines Indamins schliessen lässt, eine intensive blaue Farbe an, welche allmälig in eine braungelbe umschlug. Es schied sich aus der heiss abfiltrirten Lösung ein rother Körper aus, der in seinen Eigenschaften vollständig mit denjenigen der Azine übereinstimmte. Jedoch war die Ausbeute eine so geringe, dass eine Analyse desselben nicht ausgeführt werden konnte.

Um die Zusammensetzung des erhaltenen Reductionsproductes festzustellen, blieb mir kein anderer Ausweg übrig, als dasselbe in ein Acetylderivat überzuführen.

Tetracetyltetraamidodiphenylparatoluylendiamin.



Es wurde ein Gemisch von 5 gr. des erwähnten salzsauren Salzes der Amidoverbindung und 4 gr. wasserfreien Natriumacetats auf einmal mit 10 gr. Essigsäureanhydrid versetzt. Zur Beschleunigung der Reaction, welche übrigens von selbst sofort eintrat, erhitzte ich kurze Zeit unter Rückflusskühlung über freier Flamme und goss nach beendeter Einwirkung das sich in Lösung befindliche Acetylproduct in Wasser, wobei es in weissen Flocken ausfiel, welche nach kurzer Zeit abfiltrirt wurden. Der Körper ist in Eisessig sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich. Benzol, Toluol und Petrolaether lassen ihn vollständig ungelöst zurück.

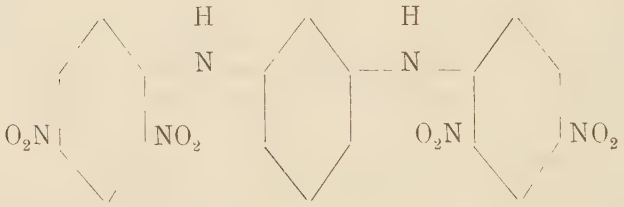
Nach wiederholtem Auskrystallisiren aus 50 %igem Alkohol hatte er einen Schmelzpunkt von 207°, und die mit dieser Substanz vorgenommene Analyse zeigte, dass der zu erwartende Körper in der That vorlag:

I. 0,2166 gr. Subst. lieferten 0,5101 gr. Kohlensäure und 0,1238 gr. Wasser.

II. 0,1672 gr. Subst. lieferten bei 744,8 mm Druck und 27° 24,6 ccm Stickstoff.

Berechnet für: $C_{27}H_{30}N_6O_4$	Gefunden: I.	II.
C. = 64,54 %	64,22	— %
H. = 5,98 %	6,35	— %
N. = 16,73 %	—	16,48 %

Tetranitrodiphenylmetaphenylendiamin.



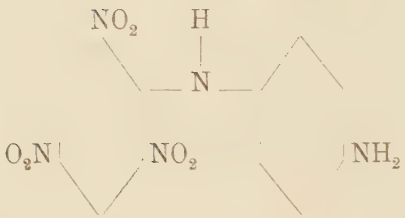
Die Bildung desselben wurde auf ähnliche Weise wie die des eben erwähnten Tetranitrodiphenylparatoluylendiamins durch Einwirkung von 2 Molekeln Dinitrochlorbenzol auf 1 Molekel m-Phenylendiamin in concentrirten alkoholischen Lösungen bezweckt. Trotz eines zweitägigen Erhitzens am Rückflusskühler bei Gegenwart von essigsaurem Natron gelang es mir auch hier nicht, die Entstehung einer primären Verbindung zu verhindern. Die Menge der letzteren betrug ca. 40 % der gesammten Ausbeute. Das auch in diesem Fall ein rothbraunes Pulver darstellende Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Salzsäure von dem primären Körper zum grössten Theil befreit, und schliesslich nach Umkrystallisiren aus Nitrobenzol als eine hellrothe, in kleinen Nädelchen krystallisirende Substanz erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 209° besass. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln so zu sagen unlöslich, löst sich aber in warmem Nitrobenzol ziemlich leicht. Durch die Analyse wurde die oben angegebene Formel bestätigt, indem ich folgende Resultate erhielt:

I. 0,3794 gr. Subst. gaben 0,6833 gr. Kohlensäure und 0,1039 gr. Wasser.

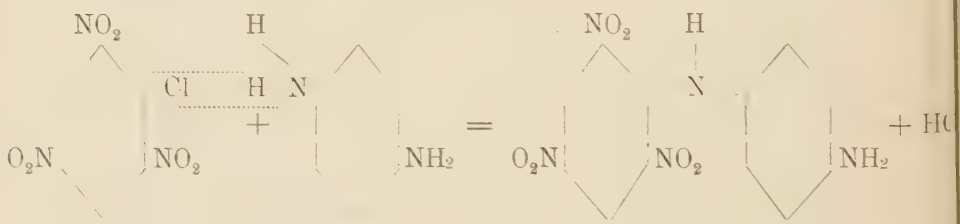
II. 0,3179 gr. Subst. gaben 54,2 ccm Stickstoff bei 20° und 739,2 mm Druck.

Berechnet für: $C_{18}H_{12}N_6O_8$	Gefunden: I.	II.
C. = 49,09 %	49,11	— %
H. = 2,73 %	3,04	— %
N. = 19,09 %	—	19,41 %

Trinitroamidodiphenylamin



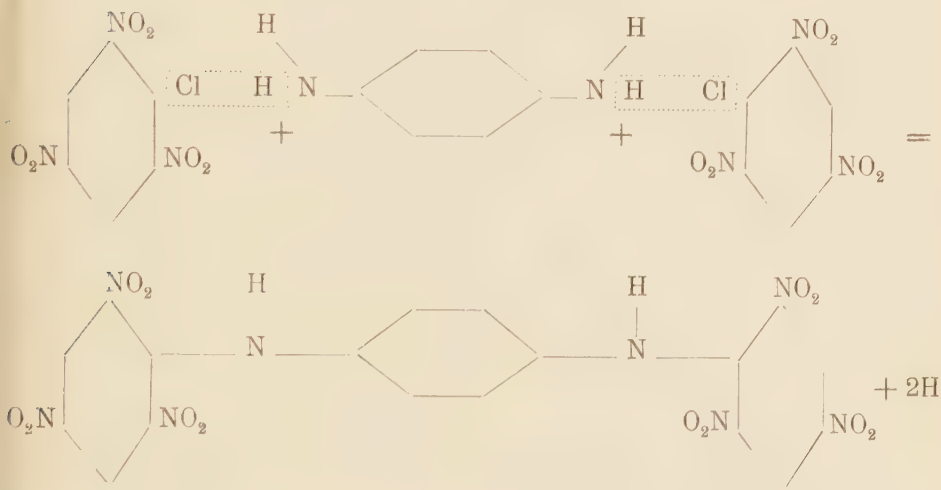
Pikrylchlorid wirkt auf Paraphenylendiamin unter Bildung eines Trinitroamidodiphenylamins ein. Die Entstehungsweise desselben möge durch folgendes Schema erläutert werden:



Zu dessen Synthese kamen zunächst folgende Mengenverhältnisse in Anwendung:

11 gr. Paraphenylendiamin und 10 gr. essigsaures Natron wurden in 150 ccm Weingeist gelöst und in die erhitzte Lösung eine solche von 25 gr. Pikrylchlorid in 250 ccm Alkohol unter Umrühren eingegossen. Die Reaction trat sofort unter ziemlich starker Wärmeentwickelung ein. Aus der dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit schied sich schon in der Hitze ein pulveriger, rother Körper aus, welcher nach einigem Stehen von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurde. Derselbe

stellte keine einheitliche Verbindung dar, und es gelang mir durch Behandlung des Gemenges mit Anilin, zwei verschiedene Substanzen zu charakterisiren. Die eine derselben löste sich in erwähntem Reagens ziemlich leicht, die andere dagegen wurde von demselben kaum oder höchstens nur in minimaler Menge aufgenommen. Der in Anilin lösliche Bestandtheil hatte einen Schmelzpunkt von 182° und stellte ein Trinitroamidodiphenylamin dar, während der in Anilin unlösliche Körper erst bei 258—260° schmolz und durch Zusammenwirken von 2 Molekeln Pikrylchlorid und 1 Molekel Paraphenylendiamin entstanden ist, wie es diese Gleichung zum Ausdruck bringt:



Da das secundäre Product, welches mit dem Namen Hexanitrodiphenylparaphenylendiamin belegt werden kann, in beträchtlicher Menge entstanden war, musste die Darstellungsweise, um die Bildung desselben zu vermeiden, etwas modificirt werden, und ich bediente mich mit Vortheil des folgenden Verfahrens:

25 gr. Pikrylchlorid wurden in 300 gr. Weingeist gelöst, und die nur lauwarme Lösung allmälig in kleinen Quantitäten zu einer solchen von 11 gr. Paraphenylendiamin in 400 gr. Alkohol unter tüchtigem Umschütteln

zugesetzt. Auf diese Weise gelang es mir, ausschliesslich und mit quantitativer Ausbeute die primäre Verbindung zu erhalten. Dieselbe hat ausgesprochen basische Eigenschaften, indem sie mit Säuren wohl charakterisirte Salze bildet. Sie lässt sich mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür sehr leicht reduciren. Da aber das salzsaure Salz der Amidobase wegen seiner zu grossen Löslichkeit in Salzsäure ausserordentlich schwer abzuscheiden und ausserdem sehr unbeständig war, habe ich auf die Erforschung der Zusammensetzung desselben renoncirt.

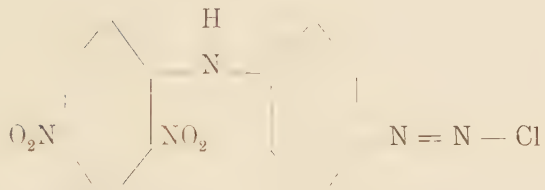
Das Trinitroamidodiphenylamin ist in Wasser, Benzol und Chloroform vollständig unlöslich, wird aber von Eisessig und Anilin sehr leicht aufgenommen. Das durch Umkrystallisiren aus Anilin gereinigte Product stellte rubinrothe Prismen dar, welche bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann analysirt wurden.

I. 0,2757 gr. Subst. gaben 0,4603 gr. Kohlensäure und 0,0708 gr. Wasser.

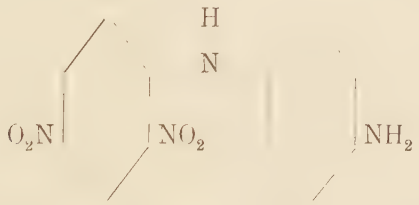
II. 0,1868 gr. Subst. gaben 35,8 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm Druck.

Berechnet für: $C_{12}H_9N_5O_6$	Gefunden: I.	II.
C. = 45,14 %	45,53	— %
H. = 2,82 %	2,85	— %
N. = 21,94 %	—	22,05 %

Dinitrodiphenylamindiazochlorid.



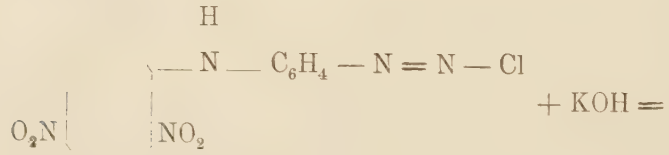
Vor einiger Zeit stellten Nietzki und Ernst, indem sie Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin in molekularen Verhältnissen auf einander einwirken liessen, ein Dinitroamidodiphenylamin von folgender Constitution dar:

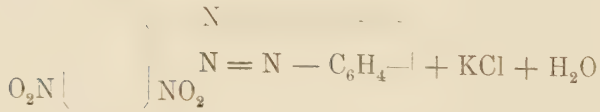


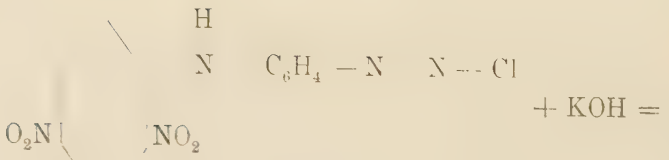
Dasselbe lässt sich mit salpetriger Säure leicht diazotiren: Es wurden 10 gr. gepulvertes Dinitroamidodiphenylamin in die 20fache Menge Wassers fein aufgeschlemmt, dann 60 gr. concentrirte Salzsäure zugesetzt und jetzt successive eine kalte wässerige Lösung von 5 gr. Natriumnitrit zufliessen gelassen. Das Ausgangsmaterial geht leicht mit gelber Farbe in Lösung, aus welcher sich nach einigem Stehen das Chlorid der Diazoverbindung in wohl charakterisirten gelben Nadeln ausscheidet. Aus der Mutterlauge wurde durch Aussalzen noch eine erhebliche Menge des neuen Körpers gewonnen. Fügt man zu der wässerigen Lösung des letzteren etwas

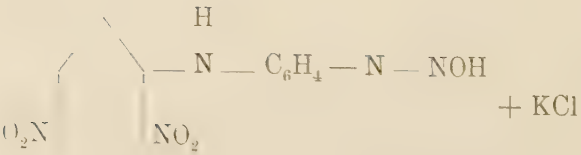
Alkali, so entsteht sofort ein ziegelrother Niederschlag, welcher, in Salzsäure gelöst, die ursprüngliche Diazoverbindung regenerirt. Ich habe mich mit der näheren Untersuchung derselben, da sie in hohem Grade zersetzlich und schwer zu reinigen war, nicht beschäftigt. Jedoch glaube ich aussprechen zu dürfen, dass man es hier entweder mit einer Diazoamidoverbindung oder der freien Diazoverbindung zu thun hat.

Der Vorgang wäre dann durch diese Gleichungen zu erklären:









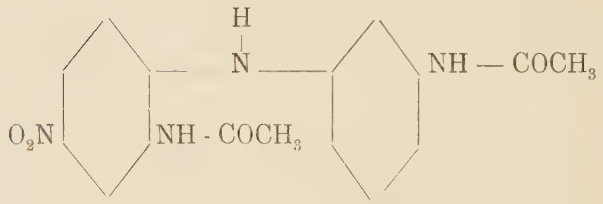
Was die Löslichkeit der Diazoverbindung anbetrifft, so ist dieselbe in kaltem Wasser eine nicht sehr grosse, in etwas erwärmtem Wasser dagegen löst sie sich sehr leicht. Von Benzol, Ligroïn, Chloroform und Aether wird sie nur spurenweise aufgenommen. Die Analyse bestätigte, dass der vermuthete Körper sich gebildet hatte:

I. 0,156 gr. Subst. lieferten bei 15° und 747,3 mm Druck 29,4 ccm Stickstoff.

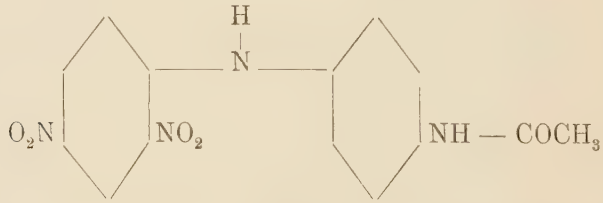
II. 0,2137 gr. Subst. lieferten 0,093 gr. Chlorsilber.

Berechnet für: $C_{12}H_8N_5ClO_4$	Gefunden: I.	II.
N. = 21,74 %	22,06	— %
Cl. = 11,18 %	—	10,90 %

Nitrodiacetyldiamidodiphenylamin.



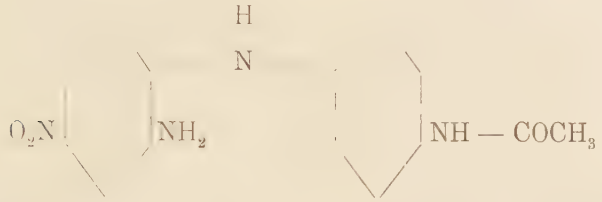
Das in vorigem Kapitel erwähnte Dinitroamidodiphenylamin wurde durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in ein Monoacetylamidodinitrodiphenylamin übergeführt:



Es war ursprünglich meine Absicht, den letzteren Körper in stark verdünnter ammoniakalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff partiell zu reduciren, indem ich hoffte, dass auf diese Weise kein Verseifen der Acetylgruppe stattfinden würde.

Obwohl der Nitrokörper sich nach und nach zum grössten Theil auflöste, und die Flüssigkeit dabei eine tiefbraune Farbe annahm, war doch keine Reduction vor sich gegangen, da bei nachherigem Ausfällen mit Wasser die ursprüngliche Substanz resultirte. Mein Gedanke war es, dass hier, wie es schon in einigen Fällen bei anolog

constituirten Verbindungen beobachtet worden ist, eben die in Orthostellung zur Imidgruppe stehende NO_2 gruppe mit dem Schwefelammonium reagirt hätte, wobei sich dann ein phenylirtes Orthodiamin von folgender Zusammensetzung bilden musste:



Von diesem Körper ausgehend, wäre es mir dann möglich gewesen, durch Einwirkung von salpetriger Säure zu einem Derivat der Azimide zu gelangen.

Als mir nun die Reduction auf diese Weise nicht gelingen wollte, versuchte ich durch Anwendung einer grösseren Menge Ammoniaks zum Ziel zu kommen. Die Operation wurde folgendermassen ausgeführt:

10 gr. des gepulverten Acetylamidodinitrodiphenylamins rieb ich mit 300 gr. Weingeist gut an, setzte 50 gr. 10 % iges Ammoniak hinzu und leitete in das Gemenge unter Erwärmen auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff ein. Die Reduction ging glatt von statten, so dass schon nach zweistündigem Erhitzen das Nitoproduct vollständig in Lösung gegangen war, und dass nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels durch Zusatz von Wasser eine dunkelrothe von dem Ausgangsmaterial ganz verschiedene Substanz erhalten wurde. Weil dieselbe wegen ihrer grossen Löslichkeit in den gewöhnlichen Solventien nicht leicht in analysenreinem Zustande darzustellen war, zog ich es vor, sie in ein Acetylderivat zu verwandeln. Zu diesem Zweck erhitzte ich ein Gemisch von 5 gr. des Reductionsproductes, 4 gr. wasserfreien Natriumacetats, 10 gr. Essigsäureanhydrids und 50 gr. Eisessigs kurze Zeit über freier Flamme. Die flüssige Reactionsmasse wurde in Wasser gegossen, wobei die

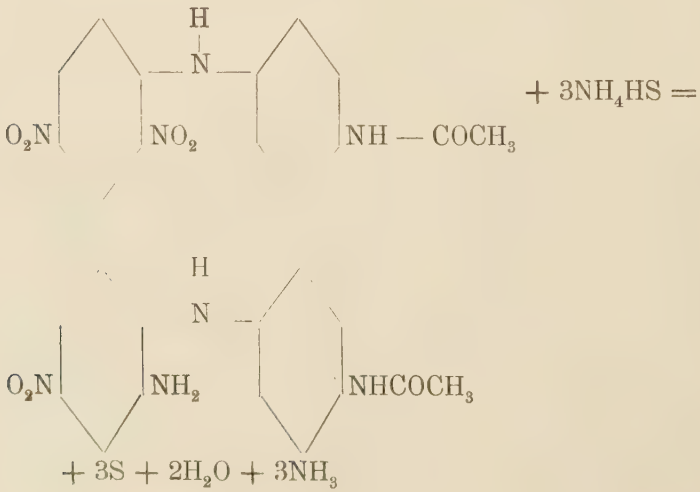
neue Verbindung in hellgelben Flocken ausfiel. Letztere wurden gereinigt, indem ich sie wiederholt aus 50% igem Alkohol umkrystallisirte, wobei ich schliesslich den Acetylkörper in feinen seideglänzenden Nadeln erhielt, welche einen Schmelzpunkt von 207° besassen. Dieselben sind in Aether, Chloroform und Benzol in geringen Mengen, in Alkohol und Eisessig dagegen leicht löslich. Sie wurden bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen:

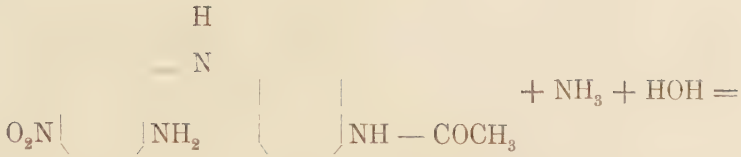
I. 0,1814 gr. Subst. gaben 0,3902 gr. Kohlensäure und 0,0851 gr. Wasser.

II. 0,1553 gr. Subst. gaben 22,8 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck.

Berechnet für: $C_{16}H_{16}N_4O_4$	Gefunden: I.	II.
C. = 58,54 %	58,65	— %
H. = 4,88 %	5,21	— %
N. = 17,07 %	—	16,98 %

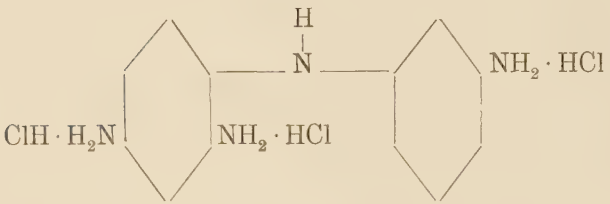
Die Reduction des Nitrokörpers war von einem Verseifen der Acetylgruppe begleitet, und es kann der Prozess durch diese Gleichung angedeutet werden:





Ich habe, wie die Formel angiebt, angenommen, dass die in Orthostellung zur Imidgruppe befindliche Nitrogruppe reducirt worden ist, hauptsächlich desshalb, weil die Amidobase durch Behandlung mit salpetriger Säure ein Diazoazimid zu bilden scheint. Da letztere Verbindungen schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind, und das gebildete Product auch nicht eigentlich zur weiteren Verarbeitung einlud, so habe ich auf das weitere Studium desselben verzichtet.

Salzsaures Salz des Triamidodiphenylamins.



Als Ausgangsmaterial diente das von Leymann aus molekularen Mengen Dinitrochlorbenzol und m-Phenylendiamin dargestellte Dinitroamidodiphenylamin. Dasselbe wurde in eine etwas metallisches Zinn enthaltende, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugegeben, wobei es anzurathen ist, den Nitrokörper nicht zu schnell zuzusetzen, da das Reductionsproduct sonst sehr leicht verschmiert, und die Ausbeute somit beträchtlich verschlechtert wird. Nachdem die Reaction beendet war, wurde nach Abfiltriren des überschüssigen Zinns Salzsäuregas eingeleitet, wobei das Zinnchlorürdoppelsalz in weissen Prismen auskrystallisirte, welche in wässeriger Lösung auf übliche Weise mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt wurden. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der von Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich das Chlorhydrat der Base in weissen ziemlich luftbeständigen Nadeln.

Setzt man zu der wässerigen Lösung desselben ein wenig Weldonschlamm, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine blutrothe Färbung an. Auch Platinchlorid wirkt oxydirend, indem dieselbe rothe Farbe zum Vorschein kommt.

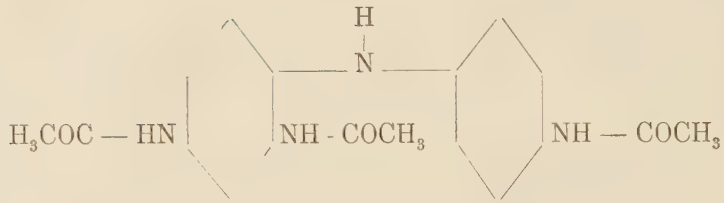
Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Soda unter Ammoniakentwickelung ein Sublimat von schönen rothen

Nadeln erhielt, deren Zusammensetzung ich aber der zu geringen Ausbeute wegen nicht ermitteln konnte. Doch deuten die Eigenschaften des gebildeten Körpers darauf hin, dass eine zu der Klasse der Azine gehörige Verbindung vorliegt, so z. B. die prachtvolle blutrothe Färbung der salzsauren, die Fluorescenz der alkoholischen und ätherischen Lösungen, und endlich die charakteristische grasgrüne Farbe, mit welcher es von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird. Die Analyse des salzsauren Triamidodiphenylamins ergab folgenden Werth:

I. 0,2058 gr. Subst. lieferten 31,9 ccm Stickstoff bei 27° und 742,9 mm Druck.

Berechnet für: $C_{12}H_{17}N_4Cl_3$	Gefunden:
N. = 17,31 %	17,32 %

Triacetyltriamidodiphenylamin.



5 gr. des salzsauren Salzes von Triamidodiphenylamin mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetats gemischt wurden mit 10 gr. Essigsäureanhydrid einige Minuten im Sieden gehalten. Längeres Kochen ist zu vermeiden, da sonst leicht eine Zersetzung eintritt, wodurch das entstehende Acetylderivat braun wird und schwer zu reinigen ist. Die noch heisse Lösung wird in Wasser gegossen, wodurch man einen grauen Niederschlag erhält, welcher nach dem Zersetzen des überschüssigen Essigsäureanhydrids abgesaugt und mehrere Male mit Wasser ausgewaschen wird.

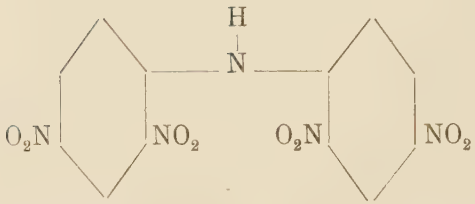
Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig erhielt ich den Acetylkörper in weissen Nädelchen, welche einen Schmelzpunkt von 188° zeigten. Er ist in Eisessig sehr leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Präparates bestätigte die oben angegebene Formel:

I. 0.1781 gr. Subst. gaben 26,6 ccm Stickstoff bei 28° und 733,4 mm Druck.

II. 0.2069 gr. Subst. gaben 0,4796 gr. Kohlensäure und 0,116 gr. Wasser.

Berechnet für: $C_{18}H_{20}N_4O_3$	Gefunden: I.	II.
C. = 63,53 %	63,21	— %
H. = 5,88 %	6,23	— %
N. = 16,47 %	—	16,42 %

Tetranitrodiphenylamin.

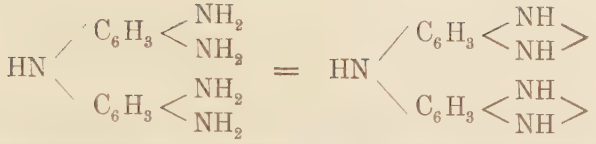


Durch Nitriren von Diphenylnitrosamin hat Gnehm[1]) ein Tetranitrodiphenylamin erhalten, von welchem er annimmt, dass die 4 Nitrogruppen gleichmässig auf die 2 Benzolkerne vertheilt sind, ohne jedoch diese seine Vermuthung mit einem Beweis belegt zu haben. Derselbe Forscher hat diesen Körper auch reducirt, konnte aber das Reductionsproduct nicht analysiren, weil dasselbe sich an der Luft sehr schnell unter Blaufärbung oxydirte. Er führt diese leichte Zersetzbarkeit desselben durch den Sauerstoff der Luft auf einen ähnlichen Vorgang, wie es bei der Umwandlung von Diamidonaphtol in Diimidonaphtol sich abspielt, zurück:

$$\underset{\text{Diamidonaphtol.}}{C_{10}H_5(OH)<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}} = \underset{\text{Diimidonaphtol.}}{C_{10}H_5(OH)<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>}$$

Der Process bei der Oxydation des Tetraamidodiphenylamins würde somit folgendermaasen zu versinnlichen sein:

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10,** 1319.



Tetraamidodiphenylamin. Tetraimidodiphenylamin.

Für mich lag indessen die Annahme nahe, es hätte sich bei der Oxydation ein Indamin gebildet, und ich wiederholte desshalb vollständig die Versuche Gnehm's. Zu diesem Zwecke löste ich 1 Theil Diphenylnitrosamin in die 10fache Menge Eisessig und trug unter Erhitzen auf dem Wasserbade allmälig 4 Theile Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) ein. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, wobei der Nitrokörper sich in gelben Flocken ausschied, welche durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Die hierbei in braungelben Nadeln erhaltene Substanz zeigte genau den von Grehm angegebenen Schmelzpunkt von 192°. Jch versuchte nun, die Constitution derselben in's Klare zu bringen, indem ich das von Clemm[1]) entdeckte und später von Willgerodt[2]) durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Anilin erhaltene Dinitrodiphenylamin nitrirte. Die Ausführung sei hier kurz mitgetheilt:

In 50 Theile concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) wurden nach und nach auf dem Wasserbade 5 Theile Dinitrodiphenylamin eingetragen. Die Reaction verlief sehr ruhig, und der neue Körper schied sich schon während des Nitrirens in schönen gelben Nadeln aus. Nach beendeter Einwirkung wurde er durch Zusatz von Wasser zu der noch warmen Flüssigkeit vollständig ausgefällt. Das aus Eisessig umkrystallisirte Präparat schmolz konstant bei 192°, und stimmen somit die Schmelzpunkte des Gnehm'schen und des meinigen Productes mit einander überein. Ich möchte bemerken, dass derselbe Körper bei Anwendung der doppelten Menge

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 128.
[2]) „ „ „ „ „ **9**, 977.

Salpetersäure entstand, und dass Nebenproducte von höher nitrirten Verbindungen nicht zu constatiren waren. Er ist in Alkohol und Benzol schwer löslich, löst sich aber sehr leicht in warmem Eisessig. Da die Elementaranalyse auf ein Tetranitrodiphenylamin stimmte, da ferner die Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften des Gnehm'schen und des meinigen Productes vollständig dieselben waren, ist es ausser Zweifel, dass die zwei Verbindungen als identisch zu betrachten sind.

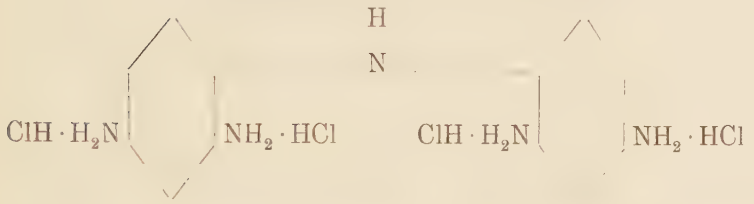
Die Frage nach der Constitution desselben ist gelöst und wird bei dem später zu erörternden Diamidophenazin näher behandelt werden. Das Ergebniss der Analyse der bei 120° getrockneten Substanz war die folgende:

I. 0,2993 gr. Subst. gaben 0,4498 gr. Kohlensäure und 0,062 gr. Wasser.

II. 0,3238 gr. Subst. gaben 57,2 ccm Stickstoff bei 17 und 745 mm Druck.

Berechnet für: $C_{12}H_7N_5O_8$	Gefunden: I.	II.
C. = 41,26 %	40,98	— %
H. = 2,01 %	2,30	— %
N. = 20,06 %	—	20,48 %

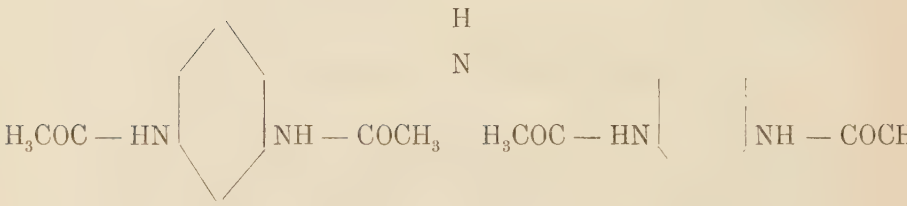
Salzsaures Salz des Tetraamidodiphenylamins.



Die Reduction des Tetranitrodiphenylamins gelingt leicht mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure und geht besonders glatt von statten, wenn etwas Alkohol zugegen ist. Es wurde die Lösung einer berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure mit ungefähr der Hälfte des Volumens an Alkohol versetzt, einige Stückchen metallischen Zinns hinzugefügt und dann die Nitroverbindung in kleinen Mengen zugegeben.

Nachdem die Reduction beendet und überschüssiges Zinn abfiltrirt war, fiel beim Einleiten von Salzsäuregas nach einigem Stehen das Zinndoppelsalz des Amidoproductes in beinahe farblosen Prismen aus, welche auf übliche Weise mittelst Schwefelwasserstoff entzinnt wurden. Das Hydrochlorat der Base ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und fällt mit Salzsäure sehr schwer aus, wesshalb es vortheilhaft ist, bevor man Chlorwasserstoffgas einleitet, die Lösung in einem Kohlensäurestrom möglichst weit einzuengen. Nach längerem Stehenlassen der letzteren erhielt ich das salzsaure Salz in weissen Krystallen, welche schnell abgesaugt und sodann über gebranntem Kalk getrocknet wurden. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Reductionsproductes wurde das Hydrochlorat in ein Acetylderivat übergeführt.

Tetraacetyltetraamidodiphenylamin.



5 gr. des eben besprochenen salzsauren Tetraamidodiphenylamins wurden mit 8 gr. entwässertem essigsauren Natron und 10 gr. Essigsäureanhydrid behandelt, wobei sich das Reactionsgemisch von selbst bedeutend erwärmte. Nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler über freier Flamme ist die Einwirkung beendet, und beim Versetzen der Flüssigkeit mit Wasser fällt das Acetylproduct als ein grauweisses Pulver aus.

Aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig krystallisirte dasselbe in weissen Blättchen aus, welche bei 250° unter Zersetzung schmolzen. Die Acetylverbindung ist in Ligroïn, Toluol und Aether fast unlöslich, löst sich in Alkohol schwer, in Eisessig dagegen sehr leicht.

Sie wurde bei 120° getrocknet und dann analysirt:

I. 0,1719 gr. Subst. gaben 0,3825 gr. Kohlensäure und 0,094 gr. Wasser.

II. 0,2202 gr. Subst. gaben 33,7 ccm Stickstoff bei 11° und 743 mm Druck.

III. 0,1672 gr. Subst. gaben 26,1 ccm Stickstoff bei 19° und 744 mm Druck.

Berechnet für: $C_{20}H_{23}N_5O_4$	Gefunden: I.	II.	III.
C. = 60,45 %	60,68	—	— %
H. = 5,79 %	6,08	—	— %
N. = 17,63 %	—	18,07	17,95 %

Diamidophenazin.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung desselben diente das Tetraamidodiphenylamin, und zwar fand ich es am bequemsten, das Zinndoppelsalz anstatt des Hydrochlorats der Base anzuwenden.

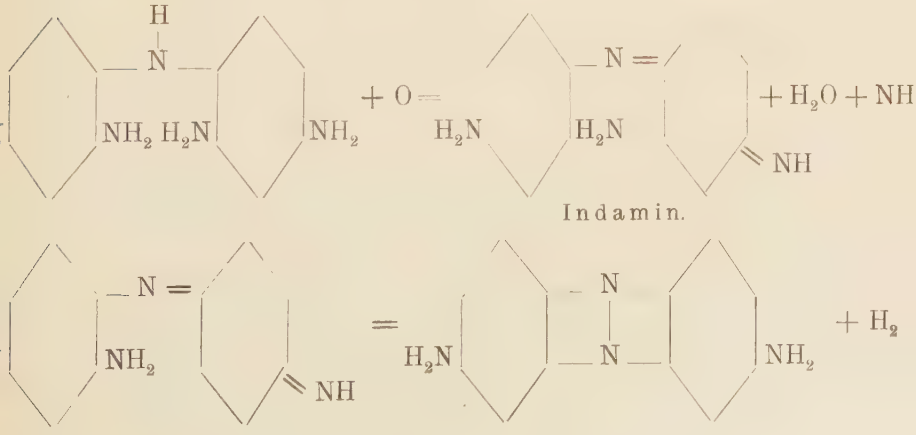
Die mit demselben in saurer Lösung ausgeführten Oxydationsversuche ergaben keine befriedigenden Resultate, in neutraler Lösung dagegen unter Anwendung von Braunstein als Oxydationsmittel ging die Umwandlung leicht vor sich. Die Darstellung wurde auf folgende Weise ausgeführt:

20 gr. des erwähnten Doppelsalzes wurden in 600 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit der zum Neutralisiren erforderlichen Menge Kreide versetzt und jetzt auf einmal 20 gr. Weldonschlamm eingetragen. Das Reactionsgemisch, welches sich als Folge einer Indaminbildung sofort violet färbte, liess ich zunächst eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln digeriren, dann aber wurde es längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die blaue Farbe verschwand bald, indem sie sich allmälig in eine gelblich grüne verwandelte, welche bei weiterem Erwärmen in eine braungelbe überging. Sobald ein Tropfen von der Flüssigkeit auf Filtrirpapier einen rothen, nicht violet gesäumten Fleck erzeugt, ist das Indamin vollständig in das Azin umgewandelt. Nachdem heiss filtrirt war, schied sich beim Erkalten

der Flüssigkeit das gebildete Azin als ein braunrothes, kleine Nädelchen enthaltendes Pulver aus. Es ist zu bemerken, dass eine erhebliche Menge des Farbstoffes sich im Braunsteinniederschlage befindet.

Letzterer wurde desshalb wiederholt mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit der spirituösen Lösung des krystallinisch ausgeschiedenen Azins vermischt, und endlich die vereinigten mit etwas Salzsäure versetzten Flüssigkeiten durch Eindampfen von dem grössten Theil des Alkohols befreit. Hierbei fiel das salzsaure Salz der Farbstoffbase in grünen Blättchen aus, welche einigemal aus Wasser umkrystallisirt wurden. Durch Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung des so gereinigten Salzes fiel die Base in Form eines braunen Pulvers aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhielt ich schliesslich den reinen Körper in gelben Nadeln, welche konstant bei 177° schmolzen. Da die Analyse desselben mit genügender Schärfe auf ein Diamidophenazin stimmt, und der Schmelzpunkt bei derselben Temperatur, wie Ernst von seiner aus Triamidodiphenylamin erhaltenen Verbindung angiebt, gefunden wurde, liegt die Identität der beiden Körper auf der Hand.

Die Bildung desselben, welche unter Abspaltung von Ammoniak vor sich gegangen ist, möge durch folgendes Schema verdeutlicht werden:



In ihren Eigenschaften ist die erhaltene Substanz dem Ernst'schen Körper vollständig ähnlich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit grasgrüner Farbe gelöst, welche beim Verdünnen mit Wasser durch blauviolet, blau, rothviolet in Roth übergeht. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgenden Werth:

I. 0,2237 gr. Subst. lieferten 51,6 ccm Stickstoff bei 14° und 746 mm Druck.

Berechnet: für $C_{12}H_{10}N_4$	Gefunden:
N. = 26,67 %	27,05 %

Was nun die Constitution des Tetranitrodiphenylamins betrifft, so ist durch die Bildung desselben aus dem durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Anilin erhaltenen Dinitrodiphenylamin die Stellung der zwei Nitrogruppen in dem einen Kerne bewiesen worden.

Durch die Entstehung des erwähnten Azins aus dem Tetraamidodiphenylamin ist ferner erwiesen, dass sich die dritte Nitrogruppe im zweiten Kerne und zwar, weil sich bei der Oxydation Ammoniak abspaltet, in Orthostellung zur Imidgruppe befindet, während die vierte Nitrogruppe die Metastellung zu der dritten Nitrogruppe einnehmen muss.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von 2 Molekeln Dinitrochlorbenzol auf 1 Molekel Paratoluylendiamin in Gegenwart von essigsaurem Natron entsteht ein Tetranitrodiphenylparatoluylendiamin.

2. Dasselbe wird mittelst Zinnchlorür und Salzsäure in ein salzsaures Salz des Tetraamidodiphenylparatoluylendiamins übergeführt. Versetzt man die Lösung desselben in stark verdünntem Alkohol mit etwas concentrirter Schwefelsäure, so wird ein schwefelsaures Salz erhalten.

3. Wird das salzsaure Tetraamidodiphenylamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so bildet sich ein Tetraacetyltetraamidodiphenylparatoluylendiamin.

4. 2 Molekeln Dinitrochlorbenzol reagiren auf 1 Molekel Metaphenylendiamin unter Bildung eines Tetranitrodiphenylmetaphenylendiamins.

5. Lässt man molekulare Mengen Paraphenylendiamin und Pikrylchlorid auf einander einwirken, so resultirt ein Trinitroamidodiphenylamin.

6. Durch Diazotiren des durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol und Paraphenylendiamin in molekularen Verhältnissen erhaltenen Dinitroamidodiphenylamins bildet sich ein Dinitrodiphenylamindiazochlorid.

7. Wird Monacetylamidodinitrodiphenylamin mittelst Schwefelammonium der partiellen Reduction unterworfen, so entsteht ein Nitrodiamidodiphenylamin. Dasselbe wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Nitrodiacetyldiamidodiphenylamin verwandelt.

8. Durch Reduction des von Leymann aus Dinitrochlorbenzol und Metaphenylendiamin dargestellten Dinitroamidodiphenylamins wird das Chlorhydrat des Triamidodiphenylamins gewonnen.

9. Dieses bildet mit Essigsäureanhydrid das Triacetyltriamidodiphenylamin.

10. Wird das durch Combination von Dinitrochlorbenzol und Anilin erhaltene Dinitrodiphenylamin nitrirt, so bildet sich ein Tetranitrodiphenylamin.

11. Letzteres geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in ein salzsaures Salz des Tetraamidodiphenylamins über, welches mit überschüssigem Essigsäureanhydrid behandelt das Tetraacetyltetraamidodiphenylamin liefert.

12. Durch Oxydation des Tetraamidodiphenylamins in neutraler Lösung mittelst Weldonschlammes resultirt das Diamidophenazin.